

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73303

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 9 B 67/50識別記号 庁内整理番号
Z 7306-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-248933

(22)出願日 平成4年(1992)8月26日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 須田 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 飯島 正和

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社竹松事業所内

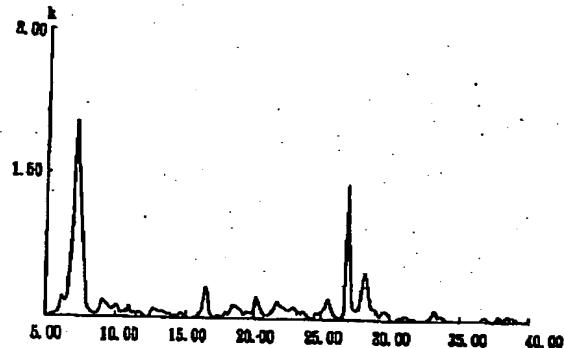
(74)代理人 弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】クロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法

(57)【要約】

【目的】電子写真特性に優れた結晶型に容易に変換することが可能なクロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法を提供する。

【構成】3塩化ガリウムと、フタロニトリルまたはジイミノイソインドリンをハロゲン化芳香族炭化水素中で反応させた後、得られたクロロガリウムフタロシアニンを、アミド系、ケトン系、アルコール系、エステル系、エーテル、芳香族炭化水素系、含窒素芳香族複素環系、およびトリアルキルアミン系溶剤から選択された溶剤で処理する。アミド系溶剤を用いて得られたX線回折スペクトルにおいて、プラック角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.4° に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶は、容易に結晶変換が行われ、電子写真特性の優れた結晶型のものになる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 3塩化ガリウムと、フタロニトリルまたはジイミノイソインドリンを芳香族炭化水素溶剤中で反応させた後、得られたクロロガリウムフタロシアニンを、反応に際して用いた溶剤とは異なる第2の溶剤で処理することを特徴とするクロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項2】 第2の溶剤が、アミド系、ケトン系、アルコール系、エステル系、エーテル、芳香族炭化水素系、含窒素芳香族複素環系、およびトリアルキルアミン系溶剤から選択されたものである請求項1記載のクロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項3】 芳香族炭化水素溶剤が、沸点150℃以上のハロゲン化芳香族炭化水素である請求項1に記載のクロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項4】 X線回折スペクトルにおいて、プラグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)が7.4°に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶である請求項1記載のクロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項5】 請求項4の製造方法によって得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶を、乾式粉碎した後、芳香族アルコール中で処理して結晶変換することを特徴とするX線回折スペクトルにおいて、プラグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)が7.4°、16.6°、25.5°および28.3°に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、クロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フタロシアニンは、塗料、印刷インキ、触媒あるいは電子材料として有用な材料であり、特に近年、電子写真感光体用材料、光記録用材料及び光電変換材料として広範に検討がなされている。一般に、フタロシアニン化合物は、製造方法、処理方法の相違により、多数の結晶型を示し、これら結晶型の違いは、フタロシアニン化合物の光電変換特性に多きな影響を及ぼすことが知られている。フタロシアニン化合物の結晶型については、例えば、銅フタロシアニンについてみると、安定系の β 型以外に、 α 、 π 、 χ 、 ρ 、 γ 、 δ 等の結晶型が知られており、これ等の結晶型は、機械的歪力、硫酸処理、有機溶剤処理及び熱処理等により、相互に転移が可能であることが知られている（例えば米国特許第2,770,629号、同第3,160,635号、同第3,708,292号及び同第3,357,989号明細書）。また、特開昭50-38543号公報には、銅フタロシアニンの結晶型と電子写真特性との関係について記載されている。さらに、銅フタロシアニン以外にも、

メタルフリーフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロルアルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン等について、種々の結晶型のものを電子写真感光体に用いることが提案されている。

【0003】 本発明者等は、種々のフタロシアニンの結晶型と電子写真特性との関係について検討を行った結果、クロロガリウムフタロシアニンについて、3種の新規な結晶型を発見し、そしてそれらが電子写真感光体として優れたものであることを見出だした。（特願平3-116630号）

クロロガリウムフタロシアニンの合成方法については、従来種々の方法が提案されている。例えば、①3塩化ガリウムとジイミノイソインドリンを反応させる方法（D. C. R. Acad Sci. 1956, 242, 1026）、②3塩化ガリウムとフタロニトリルを反応させる方法（特公平3-30854号公報）、③、3塩化ガリウムとフタロニトリルをブチルセロソルブ中で、触媒の存在下に反応させる方法（特開平1-221459号公報）、④3塩化ガリウムとフタロニトリルをキノリン中で反応させる方法（Inorg. Chem. 1980, 19, 3131）等が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、クロロガリウムフタロシアニンを製造する場合、上記①および②の方法のように無溶剤条件下で合成反応を行う場合には、フタロシアニン環にクロル化が起こり、種々の置換体の混合物となり、好ましい結晶型のものが得られ難いという問題がある。また、上記③および④に記載のように、ブチルセロソルブ、キノリン等の溶剤を用いて行なう場合には、得られたクロロガリウムフタロシアニンの電子写真特性が、溶剤の影響を強く受けて、所望の電子写真特性を持った結晶型のものを得ることが困難であるという問題がある。また、本発明者等が提案した3塩化ガリウムとジイミノイソインドリンをキノリン中で反応させる方法の場合には（特願平3-116630号）、高収率で電子写真特性にも優れたクロロガリウムフタロシアニンを得ることができる。しかしながらこの方法で合成したクロロガリウムフタロシアニンは、プラグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の27.0°に強い回折ピークを持つ安定な結晶型であり、これを電子写真感光体に適した結晶型に転移させねばならないが、通常のフタロシアニンの顔料化に頻繁に用いられるアシッドベースティング法では、クロロガリウムフタロシアニンが加水分解を起こしてしまう。そのため、機械的な乾式粉碎を行い、微粉化し、結晶化度を下げた後、改めて溶剤中で処理して、所望の結晶型を得ることが必要である。しかしながら、これらの工程による結晶型の転移は、非常に効率が悪く、また、顔料同士が付着して塊状物が形成されやすいため、結晶が不均一になりやすく、安定した特性を有する

ものを製造することは困難である。以上のように、これまで提案されているクロロガリウムフタロシアニンの製造方法或いは処理法は、所望の結晶型のものを得ることが難しかったり、他の結晶型への変換操作が複雑であったり、あるいは結晶型の制御が困難である等の問題を有していた。

【0005】本発明は、上記のような事情に鑑みてなされてものである。すなわち、本発明の目的は、電子写真特性に優れた結晶型に容易に変換することが可能なクロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、電子写真特性に優れたクロロガリウムフタロシアニン結晶を製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、クロロガリウムフタロシアニンの製造方法について、検討の結果、芳香族炭化水素溶剤中で反応を行って得たクロロガリウムフタロシアニンを、反応に際して用いた溶剤とは異なる溶剤で処理すると、電子写真特性に優れた結晶型のものに容易に変換可能な結晶型のものが得られることを見出だし、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の第1のクロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法は、3塩化ガリウムと、フタロニトリルまたはジイミノイソインドリンを芳香族炭化水素溶剤中で反応させた後、得られたクロロガリウムフタロシアニンを、反応に際して用いた溶剤とは異なる第2の溶剤で処理することを特徴とする。また、本発明の第2のクロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法は、プラグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.4° 、 16.6° 、 25.5° および 28.3° に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶を、乾式粉碎した後、芳香族アルコール中で処理して結晶変換することを特徴とする。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、3塩化ガリウムとフタロニトリルまたはジイミノイソインドリンとの反応において、フタロニトリルまたはジイミノイソインドリンは、3塩化ガリウムに対し4倍量以上用いることが好ましく、通常は、4倍～10倍当量の範囲で使用される。また、反応に用いる芳香族炭化水素溶剤としては、クロロガリウムフタロシアニンの生成速度の問題から、沸点 150°C 以上のハロゲン化芳香族炭化水素であることが好ましく、例えば、 α -または β -クロロナフタレン、 α -または β -ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等があげられる。これらのハロゲン化芳香族炭化水素は、フタロニトリルまたは、ジイミノイソインドリンに対し0.2～20倍量の範囲で使用できるが、少なすぎると、攪拌し難く、多

すぎると処理に時間がかかり、また、不経済であるので、通常、0.3～10倍量の範囲で用いるのが好ましい。反応は、窒素等の不活性雰囲気下、 100°C ～溶剤の沸点の範囲で加熱することによって実施することができる。

【0009】上記の合成反応によって得られたクロロガリウムフタロシアニンは、次いで溶剤処理を行う。溶剤処理は、反応生成物を濾別した後、得られたウエットケーキを溶剤に分散させ、攪拌すればよい。攪拌は加熱下に行っててもよい。また、ウエットケーキを溶剤で洗浄するだけでもよい。使用する溶剤は、上記反応に際して使用した溶剤とは異なるものであって、この溶剤処理によって、結晶型の転移が行われ、例えば、ジメチルホルムアミドによる溶剤処理によっては、プラグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.4° に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶が得られる。

【0010】溶剤処理に使用する溶剤としては、例えば、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族系溶剤、ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、メタノール、エタノール、 α -ブタノール等の脂肪族アルコール系溶剤、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール系溶剤、シクロヘキサン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、塩化メチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、ベンジルアルコール、水などから1種または2種以上の混合溶剤の形で選択することができる。溶剤処理は、必要に応じてガラスピース、スチールピース、アルミナビーズ等の磨碎メディアでミリングしながら行うことができる。処理温度は、 0°C ～溶剤の沸点以下であり、好ましくは $10\text{~}60^\circ\text{C}$ で処理される。

【0011】特にX線回折スペクトルにおいて、プラグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.4° に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶を用い、乾式粉碎した場合、容易に低結晶性のクロロガリウムフタロシアニン結晶が得られ、これをベンジルアルコールのごとき芳香族アルコールを用いて溶剤処理を施した場合には、容易に結晶変換が行われ、プラグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.4° 、 16.6° 、 25.5° および 28.3° に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶が得られる。

【0012】上記のようにして得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶は、さらに乾式粉碎、および溶剤処理して結晶変換を行うことができる。乾式粉碎装置としては、ポールミル、アトライター、ロールミル、サンドミル、ホモミキサー等を用いることができる。乾式磨碎の際、必要に応じて食塩、ぼう硝等の磨碎助剤を用いると、非常に効率よく、粒径の整った本発明の結晶型に転移させることが可能となる。磨碎助剤はクロロガリウムフタロシアニン結晶に対し0.5倍～20倍、好ましく

は1~10倍用いる。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶を電子写真感光材料として使用すると、暗減衰率が小さく、高い光感度を有する電子写真感光体を得ることができる。

【0013】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明する。なお、実施例および比較例における「部」は「重量部」を意味する。

実施例1~10

α-クロロナフタレン500ml、3塩化ガリウム10部およびフタロニトリル29.1部を、空素気流下20°Cで4時間反応させた後、生成したクロロガリウムフタロシアニン結晶を濾別した。そのまま、少量をサンプ*

*リングし、α-クロロナフタレンで洗浄した後乾燥し、粉末X線回折を測定した。その粉末X線回折図を図1に示す。また、ウエットケーキを10等分し、それぞれを表1に示す溶剤100mlに分散させ、150°Cで30分間処理を行った。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶について粉末X線回折スペクトルを測定した。それらの結果を表1にまとめて示す。ジメチルホルムアミド(DMF)で処理を行った実施例1の場合については、濾過後のウエットケーキをメタノールで十分に洗浄し、乾燥して、17.5部のクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。

【0014】

【表1】

	溶剤	粉末X線回折図
実施例1	DMF	図2
実施例2	アセトン	図3
実施例3	メタノール	図4
実施例4	酢酸エチル	図1と同様
実施例5	ベンジルアルコール	図1と同様
実施例6	テトラヒドロフラン	図5
実施例7	トルエン	図1と同様
実施例8	キノリン	図6
実施例9	ピリジン	図7
実施例10	トリエチルアミン	図8

【0015】実施例11

o-ジクロロベンゼン100ml、3塩化ガリウム10部およびフタロニトリル29.1部を、空素気流下で4時間加熱還流して反応した後、生成したクロロガリウムフタロシアニン結晶を濾別し、少量をサンプリングし、乾燥し、粉末X線回折を測定した。その粉末X線回折を図9に示す。残りのウエットケーキをDMF100mlで洗浄し、少量をサンプリングして乾燥し、粉末X線回折を測定した。その粉末X線回折を図10に示す。残りのウエットケーキを、さらにDMF100mlに分散させ、150°Cで30分加熱攪拌し、濾別後メタノールで十分洗浄し乾燥して、クロロガリウムフタロシアニン結晶12.2部(34.6%)を得た。その粉末X線回折図は図10と同様であった。

【0016】実施例12

o-ジクロロベンゼンの代りにp-ジクロロベンゼンを用いた以外は、実施例11と同様に反応させ、洗浄して5.1部(14.5%)のクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。その粉末X線回折図は、図10と同様であった。

【0017】実施例13

o-ジクロロベンゼン30ml、3塩化ガリウム10部およびフタロニトリル60部を用い、24時間加熱還流して反応した後、150°Cに冷却し、DMF100mlを加え5分間加熱攪拌した。生成したクロロガリウムフタロシアニン結晶を濾別し、得られたウエットケーキを、さらにDMF100mlに分散させ、150°Cで30分加熱攪拌し、濾別した。これをメタノールで十分洗浄し

た後、乾燥してクロロガリウムフタロシアニン結晶26.6部(75.3%)を得た。その粉末X線回折図を図11に示す。

【0018】比較例1

1,3-ジイミノイソイントリン30部および3塩化ガリウム9.1部をキノリン230部中に入れ、200℃において3時間反応させた後、生成物を濾別し、アセトン、メタノールで洗浄し、次いで、温ケーキを乾燥した後、クロロガリウムフタロシアニン結晶28部を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図12に示す。

【0019】比較例2

3塩化ガリウム10部およびフタロニトリル29.1部を300mlのフラスコ中、窒素気流下で300℃、4時間加熱反応した後、生成した青色の塊を乳鉢でよく粉砕し、200mlのDMFに懸濁させ、窒素気流下で1.5時間加熱還流した。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶を濾過し、DMFで洗浄した後、このDMF洗浄をさらに2回繰り返し、最後に600mlのメタノールを用いて3回洗浄し乾燥して、クロロガリウムフタロシアニン結晶2.5.1部を得た。このクロロガリウムフタロシアニン結晶の元素分析値は下記の通りであった。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図13に示す。また、マススペクトル測定の結果からこのクロロガリウムフタロシアニン結晶は、フタロシアニン環に塩素元素が0~4個置換したものの混合物であることが分かった。

【0020】

元素分析値(%) (C₃₂H₁₆N₈ GaClとして) *

*計算値 C: 62.22 H: 2.61 N: 18.1

4 C1: 5.74

実測値 C: 60.80 H: 2.43 N: 17.1

5 C1: 6.95

【0021】結晶変換例1

実施例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶5部を、遊星ボールミル(フリッチュ社製; P-5型)で200mmφメノーボール200部と共に13時間乾式粉砕した。この時点での粉末X線回折図を図14に示す。このクロロガリウムフタロシアニン結晶0.5部を、ガラスピース(1mmφ)30部と共に室温下、ベンジルアルコール20部中で24時間ミリング処理した後、ガラスピースを濾別した後、遠心分離し、クロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。この結晶をさらにメタノールで洗浄し、乾燥して、クロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図15に示す。

【0022】結晶変換例2~6

実施例1~13、および比較例1~2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶5部を用いた以外は、結晶変換例1と同様に乾式粉砕し、溶剤処理をした。溶剤処理後の粉末X線回折図は、比較例2のクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いた場合を除いて全て図15と同じであった。図14と同じ結晶型が得られるまでに要した時間を結晶型と共に表2にまとめて示す。比較例2の場合について、20時間乾式粉砕後、および溶剤処理後の粉末X線回折図を図16および図17に示す。

【0023】

【表2】

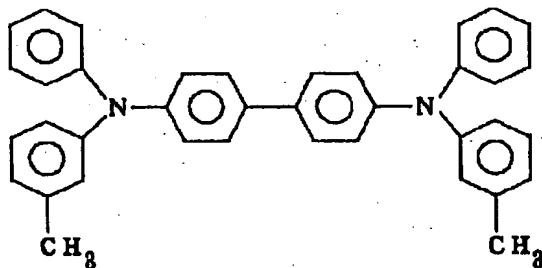
	粉碎前の結晶		粉末X線回折図で図14と同様のものが得られるまでに要した時間(h r)
	合成法	結晶型	
結晶変換例1	実施例1	図2	13
結晶変換例2	実施例11	図10	3
結晶変換例3	実施例12	図10と同様	3
結晶変換例4	実施例13	図11	5
結晶変換例5	比較例1	図12	20
結晶変換例6	比較例2	図13	—(図16)

【0024】応用例1~6

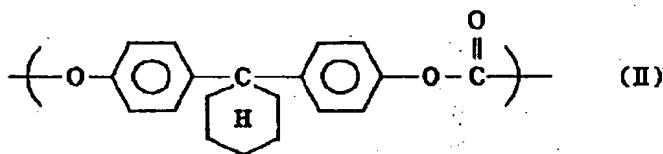
アルミニウム基板上にジルコニウム化合物(商品名:オルガチックスZC540、マツモト製薬社製)10部およびシラン化合物(商品名: A1110、日本ユニカー

社製)1部と1-ブロバノール40部およびブタノール20部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、50℃において10分間加熱乾燥し、膜厚0.5μmの下引き層を形成した。次に、結晶変換例1で得られたク

クロロガリウムフタロシアニン結晶0.1部を、ボリビニルブチラール（商品名：エスレックBM-S、積水化学（株）製）0.1部および酢酸ブチル10部と混合し、ガラスピーブと共にペイントシェーカーで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を上記下引き層上にワイヤーバーNo.5で塗布し、100°Cにおいて10分間加熱乾燥して、膜厚約0.15μmの電荷発生層を形成した。また、分散後の前記クロロガリウムフタロシアニン結晶の結晶型はX線回折によって分散前の結晶型と比*



(I)



(II)

【0026】このようにして得られた電子写真感光体の電子写真特性を、自社内で作製したフラットプレートストキャナーを用いて、常温常湿（20°C、40%RH）の環境下で、-2.5μAのコロナ放電を行なって帯電させ（V0（V））、1秒放置して電位：VDDP（V）を測定し、暗減衰率：DDR（DDR = (V0 - VDDP) / V0 × 100 (%)）を計算した。その後、タンクス30
テンランプの光を、モノクロメーターを用いて780nm※

※mの単色光にし、感光体表面上で0.25μW/cm²になるように調整し、照射し、初期感度：dV/dE (V·cm²/erg)を測定した。その結果を表3に示す。結晶変換例2～6で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いて同様の感光体を作製し、評価した。その結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

	用いたクロロガリウムフタロシアニン	V0 (V)	VDDP (V)	DDR (%)	dV/dE (V·cm ² /erg)
応用例1	結晶変換例1	-635	-605	4.7	129
応用例2	結晶変換例2	-632	-599	5.2	125
応用例3	結晶変換例3	-644	-608	5.6	131
応用例4	結晶変換例4	-627	-596	4.9	128
応用例5	結晶変換例5	-625	-588	5.9	121
応用例6	結晶変換例6	-347	-270	22.3	2

-【0028】

【発明の効果】本発明により製造されるクロロガリウムフタロシアニン結晶は、電子写真特性に優れた結晶型に

容易に変換することが可能であり、そして結晶変換によって得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶は、暗減衰率が小さく、高い光感度を有する電子写真感光体を

作製するのに有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1における合成反応後のクロロガリウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図2】 実施例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図3】 実施例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図4】 実施例3で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図5】 実施例6で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図6】 実施例8で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図7】 実施例9で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図8】 実施例10で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図9】 実施例11における合成反応後のクロロガリウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図10】 実施例11で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図11】 実施例13で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図12】 比較例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図13】 比較例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

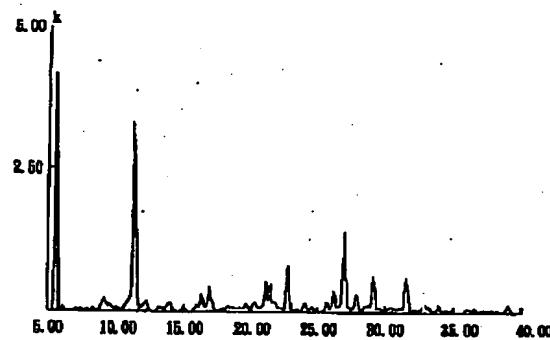
【図14】 結晶変換例1における乾式粉碎処理後のクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図15】 結晶変換例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

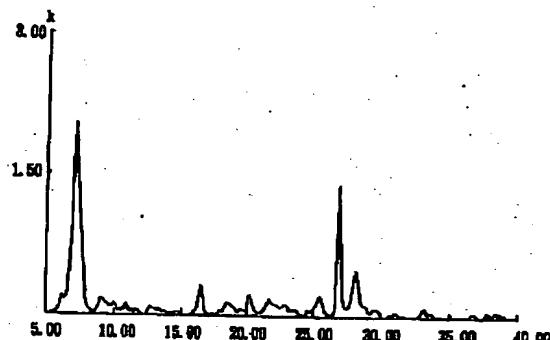
【図16】 結晶変換例6における乾式粉碎処理後のクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

【図17】 結晶変換例6で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図である。

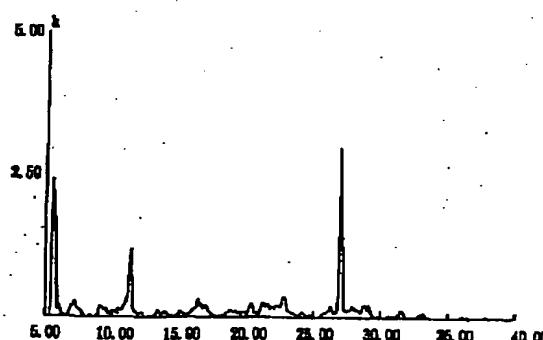
【図1】



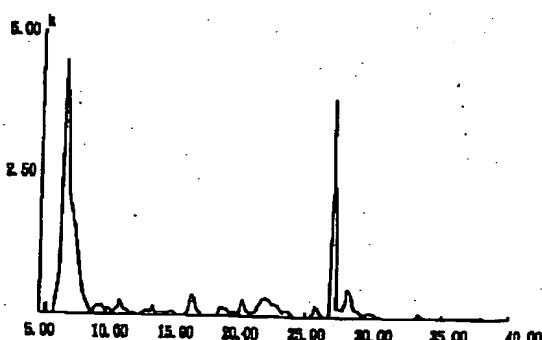
【図2】



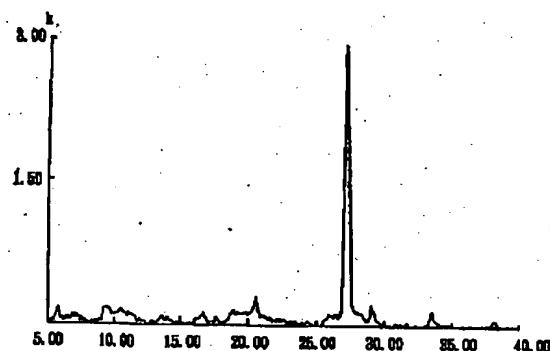
【図3】



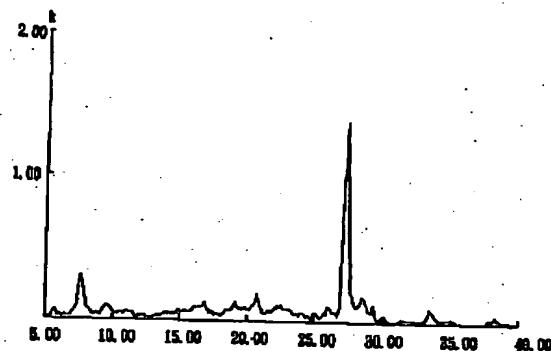
【図4】



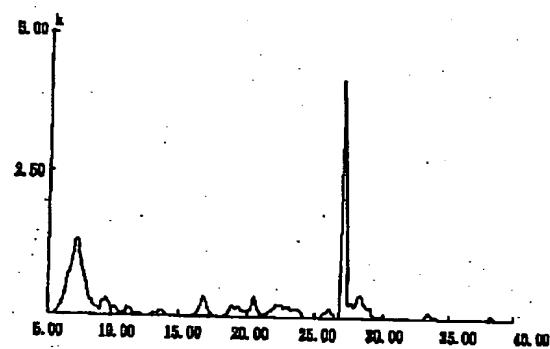
【図5】



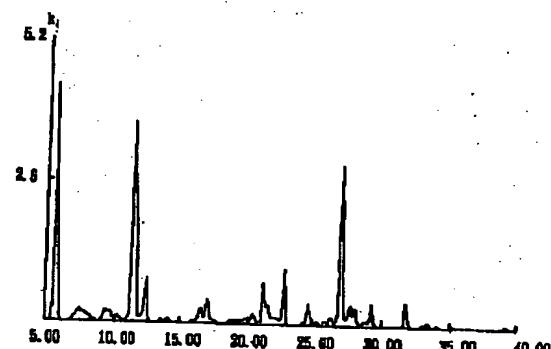
【図6】



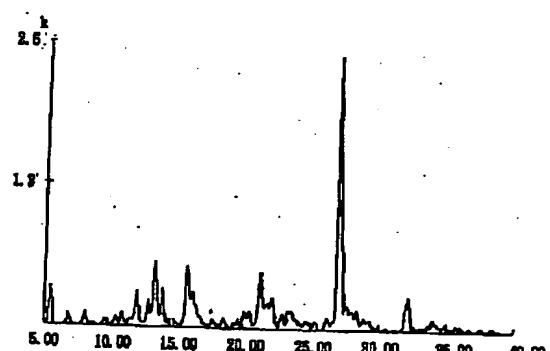
【図7】



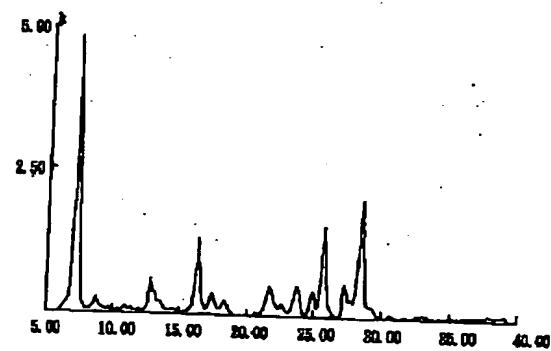
【図8】



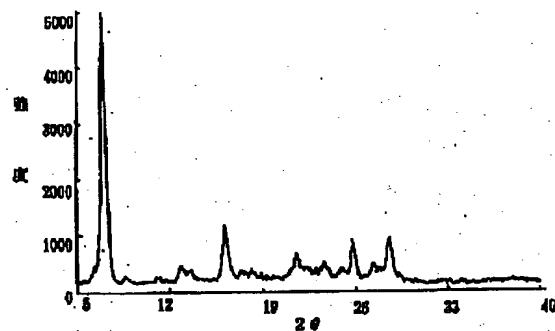
【図9】



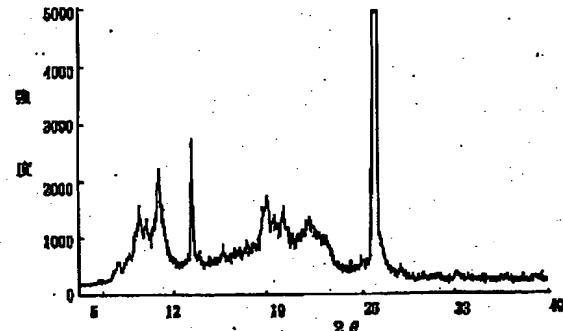
【図10】



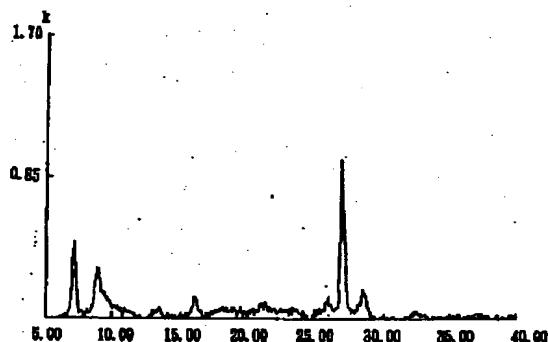
【図11】



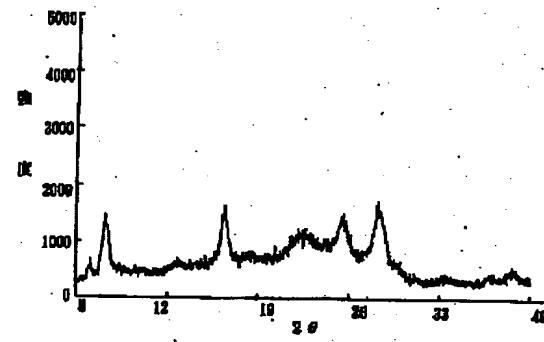
【図12】



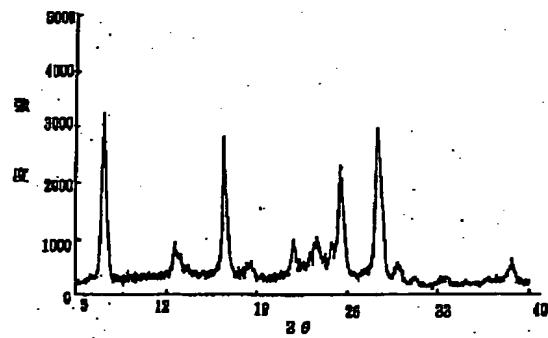
【図13】



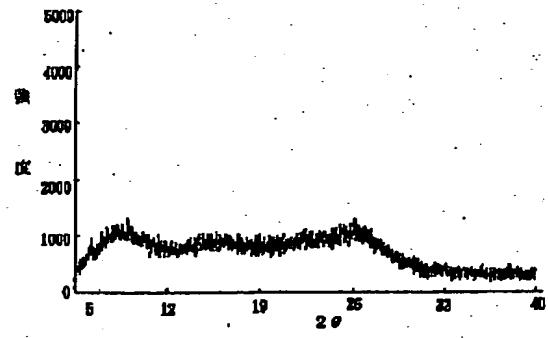
【図14】



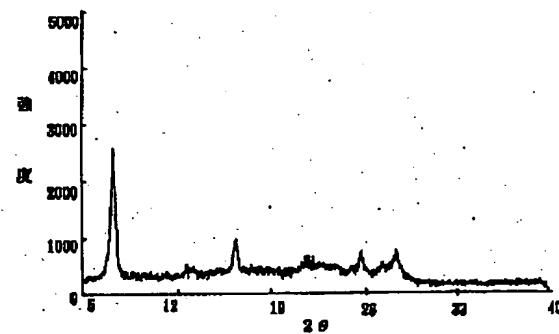
【図15】



【図16】



[図17]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.